

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08119676 A

(43) Date of publication of application: 14.05.96

(51) Int. Cl

C03C 17/25
H01J 29/89

(21) Application number: 06248946

(22) Date of filing: 14.10.94

(71) Applicant: **SHIGEMITSU MASAHIRO SOUEI
TSUSHO KK INOI TAKESHI**

(72) Inventor: **SHIGEMITSU MASAHIRO
INOI TAKESHI**

(54) MATERIAL FOR FORMING LIGHT REFLECTION
CONTROLLING FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a material capable of forming a light reflection controlling film, by a sol-gel method, which produces a glare shielding effect because it leads as much incident light as possible into an optical system or irregularly reflects it.

CONSTITUTION: This material is a sol capable of forming

a coating film when fired by heating, contains a tetraalkoxysilane represented by the formula $Si(OR)_4$ (where Si is silicon, OR is an alkoxy, O is oxygen and R is an alkyl) as an essential component and further contains at least one kind of additive having optical characteristics selected from among synthetic silicates, zirconium oxide hydrate and titanium oxide hydrate.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-119676

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl.⁸

C 0 3 C 17/25

H 0 1 J 29/89

識別記号

府内整理番号

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平6-248946

(22)出願日 平成6年(1994)10月14日

(71)出願人 591008122

重光 正弘

東京都練馬区高野台3丁目31番2号

(71)出願人 591005958

双栄通商株式会社

大阪府大阪市中央区博労町4丁目2番7号

(71)出願人 592089607

猪居 武

神奈川県横浜市磯子区杉田8丁目8番6号

(72)発明者 重光 正弘

東京都練馬区高野台3丁目31番2号

(72)発明者 猪居 武

神奈川県横浜市磯子区杉田8丁目8番6号

(74)代理人 弁理士 西田 新

(54)【発明の名称】 光反射制御膜形成材料

(57)【要約】

【目的】 入射光をできるだけ光学系内にとりこみ或いは乱反射させることで防眩効果を発揮する光反射制御膜をゾル・ゲル法により形成しうる材料を提供する。

【構成】 加熱焼成されることにより被膜を形成しうるゾル溶液であって、主成分として式S i (OR)₄で表されるテトラアルコキシラン(式中、S iはケイ素、ORはアルコキシ基、Oは酸素、Rはアルキル基)を含み、これに光学的特性を有する添加剤として合成ケイ酸塩類、含水酸化ジルコニウムまたは含水酸化チタンのうちの少なくとも一種を添加した構成とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱焼成されることにより光反射制御膜を形成しうるソル状の材料であって、式 $S_i(O\cdot R)_4$ で表されるテトラアルコキシラン（式中、 S_i はケイ素、 $O\cdot R$ はアルコキシ基、 O は酸素、 R はアルキル基である）を主成分として含むとともに、合成ケイ酸塩類、含水酸化ジルコニウムまたは含水酸化チタンのうち少なくとも一種を添加剤として含むことを特徴とする光反射制御膜形成材料。

【請求項2】 アルキル基のうちの少なくとも一つは炭素数6ないし10の中鎖アルキル基である請求項1に記載の光反射制御膜形成材料。

【請求項3】 合成ケイ酸塩類は、 $ZrSiO_4$ （一般名：ジルコン）もしくは $TiSiO_4$ で示される複合酸化物、またはそれらの前駆体であるアルコキシドである請求項1または2に記載の光反射制御膜形成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光を吸収・乱反射させる等の性質をもった光反射制御膜の形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 これまでの光学的表示材料、例えばブラウン管の表面ガラス材料は、室内の光景や観察者の顔などを映しこむことから、作業の障害となるだけでなく、観察者の視覚異常の原因ともなった。このため、例えば、表示面へ多重コーティングを施したり表示面に微細な凹凸を設けたりするなどの対策がとられてきた。

【0003】 一方、テトラアルコキシランのようなアルコキシド類からガラスを作製する方法として、いわゆるソル・ゲル法が近年注目されている。これは、加水分解されやすいテトラアルコキシラン $S_i(O\cdot R)_4$ のような金属アルコキシド $M(O\cdot R)_n$ （ここで、 M は金属金属、 O は酸素、 R はアルキル基、 n は金属元素の原子価）を出発原料とし、これを加水分解したうえで重縮合させることにより、二酸化ケイ素のような酸化物を形成しうる前駆体であるソル溶液を作製し、さらにこれを加熱してゲルとし、このゲルを熱処理することによりガラス（酸化物のバルク、被膜等）に変化させるものである。このソル・ゲル法を利用すれば、ブラウン管の表面に反射防止用のコーティングを施すことができる。

【0004】 なお、従来、ソル・ゲル法で用いられるテトラアルコキシランは、そのアルコキシド中のアルキル基の炭素数を4以下としたものが一般的である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、従来における上述のような表示面への多重コーティングは多くの工程を必要とするため高価につき、また表示面への微細な凹凸の付与は凹凸面が不均一になりやすく、表面汚れの原因ともなった。

【0006】 本発明は、このような問題に対処するもの

で、入射光をできるだけ光学系内にとりこみ或いは乱反射させることで防眩効果を発揮する光反射制御膜をソル・ゲル法により形成しうる材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的達成のため、本発明は、特定の光学的特性をもった物質を添加剤として含む光反射制御作用を有する酸化ケイ素膜からなる光反射制御膜を、ソル・ゲル法によって形成しうる材料として、次のように構成したことを特徴とする。

【0008】 すなわち、加熱焼成されることにより光反射制御膜を形成しうるソル状の材料であって、式 $S_i(O\cdot R)_4$ で表されるテトラアルコキシラン（式中、 S_i はケイ素、 $O\cdot R$ はアルコキシ基、 R はアルキル基である）を主成分として含み、これに合成ケイ酸塩類、含水酸化ジルコニウムまたは含水酸化チタンのうちの少なくとも一種を添加した構成とする。

【0009】 この場合において、テトラアルコキシランを構成するアルキル基としては、一般にメチル基、エチル基などの低級炭化水素が用いられるが、例えば含水酸化ジルコニウムなどが添加された不均一系ソル溶液から被膜を製造する場合にはやや製膜性（ないし曳糸性）に欠けることがあるので、良好な製膜性を確保すべくアルキル基の一部または全部を中鎖アルキル基とするのが好ましい。また、このようにアルキル基の一部または全部を中鎖アルキル基とすれば、アルキル基の鎖状部分が互いにからみ合う結果、強靭な被膜が形成しうることとなるので、その意味でも好適である。なお、ここでいう中鎖アルキル基とは、炭素数6ないし10の直鎖アルキル基または分岐アルキル基を意味する。

【0010】 上記合成ケイ酸塩類としては、例えば、 $ZrSiO_4$ （一般名：ジルコン）もしくは $TiSiO_4$ で示される複合酸化物、またはこれらの前駆体であるアルコキシドを用いることができる。鉱石であるジルコンの微粉末を複合酸化物の原料として用いてもよいが、不純物のため着色していることもあるので、成分元素それぞれのアルコキシドの等モル混合物を用いるのが好ましい。また、アルコキシドとしては、操作上および価格面でエトキシドが好適である。

【0011】 一方、含水酸化ジルコニウムや含水酸化チタンは、それぞれの水酸化物を空気中約350°Cで焼成して得られる。添加剤である合成ケイ酸塩類、含水酸化ジルコニウムまたは含水酸化チタンの添加量は、ほとんど任意であるが、良好な防眩効果を得るには酸化物の形で0.5~10%（重量%）の範囲とするのが好適である。

【0012】 ここで、本発明で使用する添加剤、すなわち上記合成ケイ酸塩類、含水酸化ジルコニウムまたは含水酸化チタンは、メチレンブルーのような有機色素ではないこと、また従来から光学材料の添加剤として用いら

れている単独酸化物とは異なり、複合型もしくは含水型のものであること注意すべきである。このような複合型もしくは含水型の酸化物を添加することによって、後の実施例で述べるように比較的広い波長域（ヒトが感じうる400～700 nmの可視光線の波長域）で特に優れた防眩効果が得られるからである。

【0013】さらに、溶媒としては、アルコキシドを溶解することができ、かつ、含水酸化物類を均一に分散しうる親水性の有機溶媒であればよいが、エタノールのようなアルコール類、ジオキサンのようなエーテル類、メチルエチルケトンのようなケトン類、またはそれらの混合物が好適である。また、粘度調整や光反射制御膜形成後のクラック防止のため、カルボキシメチルキトサンのような天然物や、ジメチルホルムアミドのような高沸点溶媒を加えることもできる。

【0014】上記複合酸化物の前駆体がアルコキシドの場合は、材料調整の最初からテトラアルコキシランと混合してもよい。含水酸化物は材料調整の間であれば何時加えてもよい。

【0015】光反射制御膜形成材料を製造する温度は、主成分であるテトラアルコキシランが加水分解・重結合して安定なソルを形成する温度であればよく、通常室温付近（約20°C）から60°C付近で行われるが、50～60°Cで10～18時間反応させるのが好適である。

【0016】

【作用】本発明の光反射制御膜形成材料は、複合酸化物もしくは含水酸化物を含むテトラアルコキシランソルであるから、例えば、これをスピニコーティング法やディッピング法等でブラウン管やレンズあるいはフィルム等の表面にコートすることにより、この種の表面にソル・ゲル法の常法にしたがって被膜を比較的低成本で均一に形成することができる。

【0017】こうして形成された被膜においては、外部から入射する光のうちヒトが感じうる可視光線の波長域である400～700 nmの光が、本発明の光反射制御膜形成材料中にあらかじめ添加剤として含まれた合成ケイ酸塩類、含水酸化ジルコニウムまたは含水酸化チタンの作用によって吸収され、あるいは表面で乱反射される。その結果、ブラウン管等の表面におけるキラキラした反射が軽減されるなど、優れた防眩効果が發揮されることとなる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、特にことわらない限り、以下の実施例において、含水酸化ジルコニウムについては、市販（日本たばこ産業株式会社製）のものをボールミルで粉碎し、直径5.0～7.0 nmの微小球に成型したものを使用した。このような含水酸化ジルコニウムに代えて含水酸化チタンを使用してもよいが、その場合もほぼ同一の結果が得られるの

で、ここでは含水酸化ジルコニウムを使用した場合について述べる。

【0019】また、中鎖アルキル基を有するテトラアルコキシランについては、テトラアルコキシランを原料として文献記載の方法（D. F. Peppad, W. G. Brown, and W. C. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 68, 77 (1946)）によって得られた下記のものを適宜使用した。

【0020】テトラヘキソキシラン

10 Si (OC₆H₁₃)₄ : 沸点: 230～235°C / 1.3 mmHg

テトラオクトキシラン

Si (OC₈H₁₇)₄ : 沸点: 190～200°C / 1.5 mmHg

Si (Oisoc₈H₁₇)₄ : 沸点: 195～205°C / 1.0 mmHg

トリエトキシモノデシロキシラン

Si (OC₂H₅)₃ (OC₁₀H₂₁) : 沸点: 185～195°C / 2.0 mmHg

20 【実施例1】まず、40°Cのエタノール100 mlにオキシ塩化ジルコニウム水和物 (ZrOCl₂ · 8H₂O) 3.2 gを溶解してテトラアルコキシジルコニウムを得、これを単離することなくさらに上記含水酸化ジルコニウム微粉末3 gおよびテトラエトキシラン21 gを攪拌下に加えた。次いで、攪拌しながら1規定塩酸20 mlを加え緩やかに6時間かけて60°Cに昇温し、形成材料のソル液を得た。

【0021】次に、このソル液をスピニコート法でパイレックスガラス上にコートし、ソル・ゲル法の常法により0.5 μmの被膜を形成させた。そして、その被膜形成箇所の表面光沢（グロス）を日本電色社製のグロスマータ（glossmeter VC2 PD）によって測定した。その結果、400 nmから700 nmの波長の光（ヒトが感じうる波長域）において、表面に被膜が設けられていない未処理のパイレックスガラスの場合はグロスが4.3%以上であったのに対し、上述の被膜を形成させた処理ガラスの場合、入射角度5°の光に対しては0.3%、入射角度11°の光に対しては1.0%以下のグロスしか観察されなかった。こうして、本実施例の光反射制御膜形成材料によれば、優れた防眩作用を有する被膜つまり光反射制御膜を形成できることが確認された。

【0022】なお、この実施例ではパイレックスガラスの表面に被膜を形成させたが、通常のガラス、光学用鉛ガラス、その他のガラスにおいても上記被膜により同様の防眩効果が得られるることは言うまでもない。

【実施例2】この実施例では、菅野、西野、矢野：「化学と教育」、38, [3], 318 (1990) の方法に準拠して、まず合成ジルコンを作製した。すなわち、オキシ塩化ジルコニウム水和物32 gを40°Cのエタ

ノール 100 ml に溶解し、攪拌下にテトラエトキシシラン 21 g、硝酸ニッケル水和物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.6 g を加え、そのまま 2 時間室温で放置する。得られたゲルを 200°C で 8 時間焼成し、ポーラミルで粉碎する。このようにして得られた合成ジルコンは物性的に安定で、その融点は天然ジルコンの融点 (1540°C) に比較して高く、1700°C でも熔融・分解しない。

【0023】この後、実施例 1において上述の合成ジルコン 1.0 g、含水酸化ジルコニウム 3 g をテトラエトキシシラン 21 g のアルコール溶液に加え、塩酸で加水分解して光反射制御膜形成材料としてのソル液を得た。

【0024】なお、このソル液を用いて形成した被膜（光反射制御膜）による効果は、実施例 1 のものに準ずる。このことは以下の実施例 3～5 の場合も同様であるので、実施例 3～5 では光反射制御膜形成材料としてのソル液の製法のみ述べる。

【実施例 3】実施例 1において、テトラエトキシシラン 21 g に代えて前述のテトラヘキソキシシラン 44 g を用い、以下同様に操作してソル液を得た。

【実施例 4】実施例 1において、テトラエトキシシラン 21 g に代えて前述のテトラオクトキシシラン 56 g を用いて操作し、60°C に昇温したあと、さらに 4 時間反応させてソル液を得た。

【実施例 5】実施例 1において、テトラエトキシシラン 21 g に代えて前述のトリエトキシモノデシロキシシラン 33 g を用い、反応条件を実施例 4 のようにしてソル液を得た。

【0025】

【発明の効果】以上のように本発明の光反射制御膜形成材料は、複合酸化物である合成ケイ酸塩類または含水酸化物である含水酸化ジルコニウムもしくは含水酸化チタンを含むテトラアルコキシシランソルによって構成されているので、これをスピンドルコート法やディッピング法等でブラウン管やレンズあるいはフィルム等の表面にコートすることにより、この種の表面にソル・ゲル法の常法にしたがって被膜を比較的低コストで均一に形成することができる。

【0026】また、こうして本発明材料を用いて形成された被膜においては、外部から入射する光のうちヒトが感じうる可視光線の波長域である 400～700 nm の光が、本発明材料中にあらかじめ添加剤として含まれた上記合成ケイ酸塩類、含水酸化ジルコニウムまたは含水酸化チタンの作用によって吸収され、あるいは表面で乱反射される。これにより、ブラウン管等の表面における室内光景の映しこみやキラキラした反射を軽減できるなど、優れた防眩効果を発揮しうる光反射制御膜が実現されることとなる。